O działaniu bezwodnika kwasu ftalowego na hydrazobenzol.

Podał
Stanisław Alberti
asystent chemii w Szkole przemysłowej w Krakowie.

W rozprawie pod powyższym tytułem [1]) wspomina prof. Bandrowski, iż obok dwuftalylodwuparabenzydyny, tworzy się prawdopodobnie także izomerny związek paraortobenzydyny; za taki uważał autor substancyję skrystalizowaną w piękne blaszki zielonawe, o punkcie topliwości 193°—195°, której rozbiór wykazał nadto liczby zgodne z wzorem dwuftalyloparaortobenzydyny.

Sprawdzeniu tej w zawieszeniu pozostałej kwestyi nie można odmówić pewnego interesu naukowego, gdyż w razie danym wykazałoby się, że działanie kwasów organicznych na benzydynę odbywa się w ten sam sposób, co kwasów nieorganicznych. Odpowiedzi w tej sprawie dostarczyły następujące doświadczenia.

Postępując w ślad przepisów w rozprawie prof. Bandrowskiego podanych, ogrzewałem mieszaninę dobrze roztartą hydrazobenzolu (1 drobina) i bezwodnika kwasu ftalo-

---

[1]) XII tom Rozpraw i Sprawozdań Wydz. mat. przyr. Ak. Um. w Krakowie.

wego (2 drobiny) w łaźni olejowej do temperatury 130° przez dwie godziny; stop wytworzony wytrawiałem najprzód wyskokiem, w końcu benzolem, a każdy z tych wyciągów osobno badałem.

Wyciąg wyskokowy wydzielał przy oziębianiu kryształki żółtawe z odcieniem zielonawym, przy następnem stężaniu wydzielało się tych kryształków jeszcze więcej, w końcu pozostawała ciecz gęsta, ciemno-czerwona, z której z czasem wydzielały się duże kryształy azobenzolu; gęstej cieczy owej bliżej nie badałem, natomiast zwróciłem uwagę moją na owe kryształki żółto-zielonawe.

Po kilkakrotnej ich krystalizacyi otrzymałem przy spaleniu liczby następujące:

0·253 gr. subst. dały 0·6977 gr. CO_2 i 0·099 gr. H_2O;
0·3021 gr. subst. dały 17 cm. sz. azotu przy B = 746, t = 19, w = 16·346,
czyli otrzymano

C = 75·25%
H = 4·38%
N = 6·42%

z którychto liczb wyprowadzić można wzór $C_{14}H_9NO_2$, który wymaga:

C = 75·33%
H = 4·03%
N = 6·27%

to znaczy, iż badany związek posiada ten sam skład co ftalanil.

Jednakowoż, wskutek częstej krystalizacyi ciało to zmieniało ciągle swój punkt topliwości, tak że ztąd wnosić mogłem, iż nie mam jednolitego ciała pod ręką. Gdy wreszcie zmiana rozczynnika przy krystalizacyi, również nie

doprowadzała do celu, poddałem substancyję sublimacyi; pokazało się wtedy, iż tylko część pierwotnej substancyi ulatnia się w postaci bardzo charakterystycznie ukształtowanych kryształków, druga zaś, znacznie mniejsza, pozostaje jako masa stopiona, do żywicy podobna. Każdą z tych części poddałem dalszemu badaniu.

Część przesublimowana okazała się chemicznie czystym ftalanilem. Przy rozbiorze otrzymano:

0·2206 gr. subst. dały 0·6098 gr. CO_2 i 0·086 gr. H_2O

czyli otrzymano	wzór ftalanilu wymaga
C = 75·38%	C = 75·33%
H = 4·32%	H = 4·03%.

Punkt topliwości znaleziono przy 205°.

Z części pozostałej po odsublimowaniu ftalanilu zdołano wydzielić przez kolejne wytrawianie ligroiną i benzolem dwie substancyje. Pierwsza według dokonanego rozbioru posiada wzór $C_{22}\ H_{18}\ N_2\ O_2$ (otrzymano C = 76·77%, H = 5·27%, N = 8·23%, wzór wymaga C = 77·19%, H = 5·26%, N = 8·18%) i stanowi kryształki blaszkowate barwy jasno zielonej, topiące się w 244°. Druga zaś substancyja wzoru $C_{24}H_{18}N_3O_2$ (otrzymano C = 76·05%, H = 4·94%, N = 10·56% zamiast C = 75.78%, H = 4·73%, N = 11·05%) stanowi kryształki białe, topiące się w 165°. Obu związków bliżej nie badano z powodu małej ich ilości.

Z tego wszystkiego wynika, iż substancyja w pierwotnej rozprawie Prof. Bandrowskiego przytoczona jako topiąca się w 197°, składa się głównie z ftalanilu, nie jest zaś wcale dwuftalyloparaortobenzydyną.

Wyciąg benzolowy po stężeniu osadza kryształki białe lśniące; przekrystalizowano je kilkakrotnie z benzolu, poczem poddano rozbiorowi:

I. 0·1934 gr. subst. dały 0·5358 gr. CO_2 i 0·0664 gr. H_2O;

II. 0·2083 gr. subst. dały 0·5758 gr. CO_2 i 0·0728 gr. H_2O;

III. 0·3044 gr. subst. dały 17 cm. sz. azotu przy B = 746, t = 19, w = 16·346.

IV. 0·3156 gr. subst. dały 17·3 cm. sz. azotu przy B = 740, t = 16, w = 13·519

czyli otrzymano:

	I	II	III	IV
C	75·54%	75·38%	—	—
H	3·81%	3·88%	—	—
N	—	—	6·29%	6·33%

z którychto liczb wyprowadza się wzór $C_{14}H_8NO_2$, wymagający:

$$C = 73{\cdot}67\%$$
$$H = 3{\cdot}60\%$$
$$N = 6{\cdot}30\%$$
$$O = 16{\cdot}43\%.$$

Własności jednak fizyczne, a nareszcie zachowanie się chemiczne wykazują dowodnie, że związek w mowie będący posiada wzór zdwojony $C_{28}H_{16}N_2O_4$ i jest niczem innem tylko produktem kondensacyi izomernej benzydyny z bezwodnikiem ftalowym. Sąto kryształki białe, nierozpuszczalne w wodzie i wyskoku, trudno w benzolu, łatwo kolorem żółtozielonym w stężonym kwasie siarkowym. Topią się w 263°. Przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym rozkłada się na kwas ftalowy i związek $C_{12}H_{12}N_2$, własnościami swemi bardzo zbliżony do paraortobenzydyny opisanej przez Schultzego.

Rozkład ten przeprowadzałem w sposób następujący:

Rozczyn 5 gr. substancyi w 30 gr. stężonego kwasu siarkowego ogrzewałem w ciepłocie 130—140° dopóty, aż cząstka jego przestała się mącić po dolaniu wody; wtedy wlewałem rozczyn do wody, po oziębieniu dodawałem amo-

niaku; wydzieliła się ciecz oleista, którą wykłócałem eterem. Wyciąg eterowy odparowałem do suchości, następnie destylowałem pozostałość w strumieniu wodoru, a w końcu przekrop stanowiący masę jasnożółtą, na pół stałą i szklistą przekrystalizowałem z dużej ilości gorącej wody. Przy oziębieniu rozczyn mącił się, po pewnym czasie zmącenie ustępowało. natomiast wydzielały się kryształki igiełkowate, które poddano po osuszeniu rozbiorowi.

0·1072 gr. subst. dały 0·3068 gr. CO_2 i 0·066 gr. H_2O.

czyli otrzymano	wzór zaś $C_{12}\ H_{12}\ N_2$ wymaga
C = 77·98%	C = 78·26%
H = 6·80%	H = 6·26%.

Związek ten stanowi długie słupkowate kryształki, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwo w wyskoku, topiące się przy 60°, wrzące bez rozkładu w 348—350°. Na powietrzu, zwłaszcza na świetle, brunatnieją. Związek to zasadowy, rozpuszcza się z łatwością w rozcieńczonych kwasach i tworzy sole łatwo w wodzie rozpuszczalne. Z opisu tego wynika, iż substancyja ta jest niczem innem jak tylko paraortobenzydyną czyli dwufenilinem otrzymanym przez SCHULTZEGO z hydrazobenzolu działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego. Różnice stanowi tylko punkt topliwosci 60° i punkt wrzenia 348—350°, które dla dwufenilinu leżą według SCHULTZA przy 45° i 363°. Bardzo jest prawdopodobnem, iż gdybym był rozporządzał większą ilością substancyi, owe różnice byłyby zniknęły.

Z rozczynu amoniakalnego, po oddzieleniu dwufenilinu, wydzieliłem z wielką łatwością kwas ftalowy, który rozpoznałem w postaci charakterystycznie skrystalizowanego bezwodnika, topiącego się przy 127°.

Ztąd wynika, że istotnie, obok dwuftałylo-dwuparabenzydyny opisanej swego czasu przez Prof. Bandrowskiego, tworzy się, przy działaniu bezwodnika ftalowego na hydrazobenzol, także związek pochodny drugiej benzydyny, najprawdopodobniej paraortobenzydyny, a ztąd dalej, że pod wpływem kwasów organicznych przechodzi hydrazobenzol na dwie benzydyny, te same, które powstają z hydrazobenzolu pod działaniem kwasów nieorganicznych, jak to Schultz udowodnił [1]).

Starałem się wreszcie oznaczyć w przybliżeniu stosunek obu benzydyn wytworzonych z hydrazobenzolu. Doświadczenia dotyczące są: stop z 5 gr. hydrazobenzolu i 8·04 gr. bezwodnika kwasu ftalowego zawierał:

	I	II
dwuftalylo dwuparabenzydyny	3·34 gr.	3·204 gr.
dwuftalyloparaortobenzydyny	1·49 „	1·521 „

czyli, że pierwszego związku, a więc i dwuparabenzydyny tworzy się dwa razy tyle co drugiego związku, a więc paraortobenzydyny.

W końcu pozwalam sobie zamieścić wynik moich doświadczeń wykonanych w celu otrzymania nitrozwiązków paraortobenzydyny.

Dwuftalyloparaortobenzydyna rozpuszcza się z łatwością w kwasie azotowym o cięż. gat. 1·5; rozczyn ogrzewa się słabo; po rozcieńczeniu wodą opada osad żółtawy niewyraźnie skrystalizowany, który po wymyciu i osuszeniu bądź wprost rozbierano (I, II), bądź też po przekrystalizowaniu z kwasu octowego (III, IV, V).

---

[1]) Ann. f. Chem. i Pharm. t. 207.

Przy rozbiorze otrzymano:

I.	0·2302 gr. subst. dały	0·566 gr. CO_2	i 0·0704 gr. H_2O.	
II.	0·2421 „ „ „	0·5958 „ „	„ 0·0750 „ „	
III.	0·2461 „ „ „	0·6098 „ „	„ 0·0766 „ „	
IV.	0·2308 „ „ „	0·5646 „ „	„ 0·0698 „ „	
V.	0·2084 „ „ „	18 cm. sz. azotu przy t = 19,		

B = 746 w = 16·346,

czyli otrzymano:

	I	II	III	IV	V	Średnio
C =	67·02%,	67·07%,	67·57%,	66·68%	—	67·08%
H =	3·38%,	3·42%,	3·45%,	3·33%	—	3·39%
N =	—	—	—	—	10·41%,	10·41%.

Z liczb tych nie można wyprowadzić żadnego wzoru; leżą one w pośrodku między liczbami wymaganemi przez jedno- i dwu-nitrodwuftalyloparaortobenzydynę, gdyż

$C_{28}H_{15}(NO_2)N_2O$	$C_{28}H_{14}(NO_2)_2N_2O_4$ wymagają
C = 68·71%	C = 62·92%
H = 3·06%	H = 2·62%
N = 8·58%	N = 10·48%.

Jakoż udało mi się rozdzielić mieszaninę ową przez wygotowanie z wyskokiem na dwie części. Pierwsza, nierozpuszczalna, stanowi drobne kryształki bladożółte, topiące się przy 258°, i jest jednonitrozwiązkiem, gdyż przy spaleniu otrzymano:

I.	0·2088 gr. subst. dały	0·5256 gr. CO_2	i 0·0654 gr. H_2O.	
II.	0·2262 „ „ „	0·5716 „ „	0·071 „ „	
III.	0·2264 „ „ „	0·571 „ „	0·0690 „ „	
IV.	0·2528 „ „ „	20 cm. sz. azotu przy t = 22,		

B = 741, w = 19·659.

czyli otrzymano:

	I	II	III	IV	Średnio
C =	68·63%,	68·87%,	68·71%	—	68·73%
H =	3·47%,	3·49%,	3·34%	—	3·43%
N =	—	—	—	8·72%:	8·72%.

Teoryja zaś wymaga:

C = 68·71%
H = 3·06%
O = 8·58%

Drugiej części, łatwiej rozpuszczalnej w wyskoku, nie udało mi się otrzymać w stanie chemicznej czystości, gdyż rozporządzałem za małą ilością materyjału.

Z jednonitrozwiązku starałem się otrzymać jednonitroparaortobenzydynę; jakoż przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym następuje rozkład nitrozwiązku na nitrobenzydynę i kwas ftalowy, gdyż otrzymałem istotnie związek krystaliczny, barwy czerwonej, topiący się koło 65° i posiadający skład zbliżony do nitrobenzydyny (zawierał C = 64·81%, H = 5·22%, N = 17·03%, zamiast C = 62·88%, H = 4·80%, N = 18·34%). Równocześnie odbywa się jednak dalszy rozkład, i dlatego procesu całego bliżej nie badałem.

Kraków. Pracownia analityczna c. k. Szkoły przemysłowej.

Osobne odbicie z XIX Tomu Rozpr. i Spraw. Wydz. matem.-przyr. Akademii Umiej.

Kraków, 1889. — Drukarnia Uniw. Jagiell. pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.